

Aniline Terminated Waterborne Polyurethane/Multi-walled Carbon Nanotube 복합 코팅 용액의 제조 및 물성

홍민기 · 김병석 · 송기창[†]

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
(2011년 10월 13일 접수, 2011년 11월 20일 채택)

Preparation and Properties of Aniline Terminated Waterborne Polyurethane/Multi-walled Carbon Nanotube Composite Coating Solutions

Min Gi Hong, Byung Suk Kim and Ki Chang Song[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan-si, Chungnam 320-711, Korea
(Received 13 October 2011; accepted 20 November 2011)

요 약

Poly (carbonate diol), isophrone diisocyanate와 dimethylol propionic acid로 부터 제조된 polyurethane prepolymer의 말단 NCO기를 aniline으로 capping시켜 aniline terminated waterborne polyurethane dispersion (ATWPUD)을 합성하였다. 이 ATWPUD와 물에 분산되어 있는 multi-walled carbon nanotube (MWCNT)를 혼합시켜 전도성 코팅 용액을 제조한 후, 이것을 polycarbonate 기재 위에 도포하여 코팅 막을 형성하였다. ATWPUD와 MWCNT를 혼합하여 얻어진 코팅 막의 표면저항 값은 $10^{7.6} \sim 10^{7.7} \Omega/\text{cm}^2$ 로 순수한 waterborne polyurethane dispersion (WPUD)과 MWCNT의 혼합물로부터 제조된 코팅 막의 $10^{10.9} \Omega/\text{cm}^2$ 보다 우수한 전기전도도를 나타내었다. 또한 ATWPUD에 첨가되는 MWCNT의 양이 증가될수록 코팅 막의 전기전도도는 증가하였지만 연필경도 및 부착력은 감소되었다.

Abstract – Polyurethane prepolymers were prepared from poly (carbonate diol), isophrone diisocyanate, and dimethylol propionic acid. Then, aniline terminated waterborne polyurethane dispersion (ATWPUD) was synthesized by capping aniline on the NCO group of the prepolymer. Subsequently, ATWPUD was mixed with multi-walled carbon nanotube (MWCNT) to yield coating solutions, and the mixture was coated on the polycarbonate substrate. The surface resistance ($10^{7.6} \sim 10^{7.7} \Omega/\text{cm}^2$) of coating films from ATWPUD showed better conducting properties than that ($10^{10.9} \Omega/\text{cm}^2$) from pure waterborne polyurethane dispersion (WPUD) when MWCNT was mixed. Also, the surface resistance of coating films was increased, but the pencil hardness and adhesion were decreased with increasing the amount of MWCNT added in the ATWPUD.

Key words: Aniline Terminated Waterborne Polyurethane Dispersion, Aniline, Conducting Properties, Surface Resistance, Multi-walled Carbon Nanotube

1. 서 론

폴리우레탄(polyurethane, PU)은 분자 말단에 2개 이상의 hydroxyl group (-OH)을 지닌 polyol과 2개의 isocyanate group (-NCO)을 지닌 diisocyanate의 관능기 사이의 반응에 의한 생성된 우레탄기[-NHCOO-]_n의 구조를 반복적으로 갖는 고분자이다[1-2]. 이 PU는 soft segment와 hard segment의 함량에 따라 다양한 물성체어가 가능하며 이에 따라서 도로, 고무, 피혁, 섬유 등의 접착제 및 유리나 금속 재료 등의 코팅제로 광범위한 분야에 널리 활용되고 있다[1-2]. 그러나 PU는 polyol의 강한 소수성으로 인해 제조 과정에서 주로 BTX 등의

유기용제들이 사용되어왔다. 그러나 이러한 유성 PU는 제조공정이나 사용과정에서 휘발성 유기용매(volatile organic compounds)를 방출하므로 이에 따른 화재의 위험성 및 대기오염이 심각하다. 따라서 환경보존이나 작업환경 개선을 위해 수성으로의 용매 전환이 요구되고 있으므로, 최근에는 유기용매를 사용하지 않는 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, WPUD)이 각광을 받고 있다[3-4]. 물을 용매로 사용하는 수분산 폴리우레탄의 제조에 있어서는 소수성인 수지를 외부 유화제의 첨가 없이 물에 분산시키기 위하여, 폴리우레탄 구조 내에 극성 이온기를 도입하여 아이오노머(ionomer) 형으로 유도하는 방법이 가장 효과적으로 알려져 있다[5-7].

1991년 최초로 발견된 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

single-walled carbon nanotube (SWCNT)와 multi-walled carbon nanotube (MWCNT)로 구분되며, 우수한 기계적, 열적, 전기적 특성을 가지고 있다[8]. 따라서 CNT는 전기전자, 정보통신, 자동차 산업 등의 공학전반에 그 응용성이 다양해지고 있다. 특히 일본과 중국 등에서 유동성 반응기를 이용한 MWCNT 대량 합성기술을 발표하면서 탄소나노튜브 합성 및 응용에 관한 연구가 국내외적으로 활발히 수행되고 있다[9-11].

본 연구에서는 poly (carbonate diol)(PCD), isophrone diisocyanate (IPDI)와 dimethylol propionic acid (DMPA)로부터 제조된 폴리우레탄 prepolymer의 주쇄 중의 말단 NCO 기를 aniline으로 capping시켜 aniline terminated waterborne polyurethane dispersion (ATWPUD)을 합성하였다. 이 ATWPUD와 물에 분산되어 있는 MWCNT를 혼합하여 전도성 코팅 용액을 제조한 후, 이 용액을 polycarbonate 기재 위에 도포하여 코팅 막을 형성하였다. 이 과정에서 aniline 및 MWCNT의 첨가량이 코팅 도막의 표면저항, 연필경도, 부착력 등의 물성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 원료

본 연구에서는 diisocyanate로 지방족 계열인 isophorone diisocyanate (IPDI, 98%, Aldrich)를 사용하였고, poly (carbonate diol)(PCD, 1000 g/mol, Asahi Kasei)을 polyol로 사용하였다. 수분산을 위해 첨가되는 음이온기로서 dimethylol propionic acid (DMPA, 98%, Aldrich), DMPA를 용해시키기 위한 용매로는 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99%, Aldrich) 또한 촉매로서 dibutyltin dilaurate (DBTL, 95%, Aldrich)를 사용하였다. 얻어진 폴리우레탄 prepolymer의 잔여 NCO 그룹을 방향족 구조를 갖고 있는 aniline (99.5%, Aldrich)으로 capping시켰으며, 중화제로는 triethylamine (TEA, 99.5%, Aldrich) 또한 사슬연장제로는 ethylene diamine (EDA, 99%, Aldrich)을 사용하였다. 그리고 ATWPUD와 혼합시킬 CNT로는 물에 분산되어 있는 형태인 MWCNT (3.0 wt%, World Tube, Korea)를 사용하였다. 위의 시약들은 정제 및 약품 처리과정 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 합성방법

온도계, 응축기, 항온수조 및 교반기가 연결된 500 mL 4구 둥근 플라스크에 IPDI와 PCD, NMP에 녹인 DMPA를 첨가한 후 75 °C에서 500 rpm으로 3 hr 동안 반응시켜 NCO terminated prepolymer를 제조하였다. 본 연구에서 제조된 ATWPUD의 화학적 조성을 Table 1로 나타내었으며, 이 때 NCO/OH의 몰 비율은 1.3으로 고정시켰다. Table 1에 나타난 것과 같이 첨가되는 aniline의 첨가량을 각각 0, 0.0075, 0.010, 0.015 mol로 조절하였으며, 50 °C에서 2 hr 동안 반응시킴에 의해 prepolymer에 잔존하는 잔여 NCO 기를 aniline으로 capping시켜 aniline terminated prepolymer로 유도하였다. DMPA의

Table 2. Properties of coating films prepared from ATWPUD/MWCNT composite coating solutions with different types of ATWPUD

Sample code	A0CNT	A1CNT	A2CNT	A3CNT
The type of ATWPUD	A0	A1	A2	A3
The amount of AWPUD(g)	10	10	10	10
The amount of MWCNT(g)	4	4	4	4
Pencil hardness	2B	2B	2B	2B
Adhesion	5B	5B	5B	5B

Table 3. Properties of coating films prepared from ATWPUD/MWCNT composite solutions with different amounts of MWCNT

Sample code	A3CNT1	A3CNT2	A3CNT3
The amount of A3 sample(g)	10	10	10
The amount of MWCNT(g)	2	4	6
Pencil hardness	2B	2B	3B
Adhesion	5B	5B	4B

첨가로 인해 형성된 prepolymer 내의 COOH (carboxyl acid)기를 TEA를 첨가해 50 °C에서 1 hr 동안 중화시켜 물에 안정하게 분산시킬 수 있는 형태로 전환시켰다. 이 후 일정량의 증류수를 첨가하여 1,000 rpm으로 20 min 동안 수분산 시켰고, 사슬연장제로 EDA를 첨가하여 1 hr 동안 반응시켜 ATWPUD를 제조하였다. 그 후 aniline의 첨가량을 변화시켜 제조된 ATWPUD (Table 1의 A0-A3) 10 g과 물에 분산된 MWCNT 4 g을 각각 1 hr 동안 혼합시켜 Table 2에 나타난 ATWPUD/MWCNT 복합 코팅 용액인 A0CNT-A3CNT를 제조하였다. 또한 Table 1의 A3 시료 10 g에 MWCNT의 첨가량을 각각 2, 4, 6 g으로 변화시켜 Table 3에 나타난 코팅 용액 A3CNT1, A3CNT2, A3CNT3를 제조하였다. Fig. 1에 ATWPUD의 합성공정을 자세히 나타내었으며 제조된 코팅 용액을 polycarbonate (PC) 기재 위에 spin coating 후, 120 °C에서 30 min 동안 열 경화시켜 코팅 막을 제조하였다.

2-3. 시료 분석

2-3-1. FT-IR

Aniline terminated prepolymer의 구조분석을 위해 시료를 KBr 판에 얇게 도포한 후 FT-IR (FTIR-8400S, Shimadzu)을 사용하여 주요 관능기와 NCO 기의 반응 진행여부를 측정하였다.

2-3-2. TEM

제조된 ATWPUD/MWCNT 전도성 코팅 용액의 입자 크기와 형상을 조사하기 위해 시료를 물에 희석하여 TEM grid 위에 도포하여 상온 건조한 후, TEM (transmission electron micrographs, JEOL 2000-FXII, Japan)을 이용하여 80 kV의 가속 전압 조건에서 측정하였다.

2-3-3. 입도

제조된 순수한 WPUD와 ATWPUD의 입도를 분석하기 위해 dynamic light scattering을 이용한 입도분석기(Nicomp, model 380,

Table 1. Recipe for the preparation of aniline terminated waterborne polyurethane dispersion

Sample code	Soft segment		Hard segment			Catalyst	Neutralizer
	PCD mol	IPDI mol	DMPA mol	Aniline mol	EDA mol	DBTL mol	TEA mol
A0				0	0.0135		
A1				0.0075	0.0097		
A2	0.03	0.0585	0.015	0.01	0.0085	0.000045	0.015
A3				0.015	0.006		

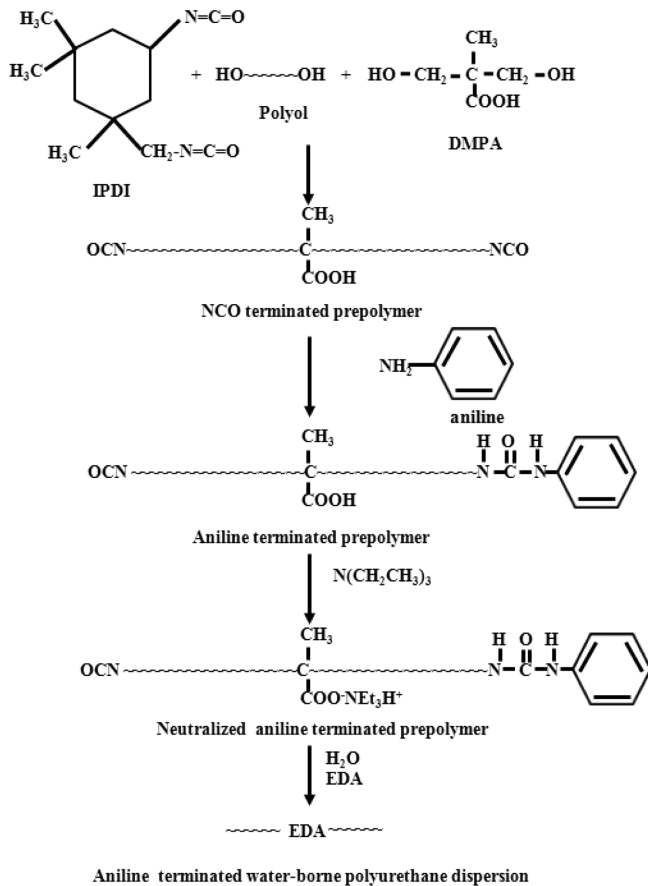


Fig. 1. Overall reaction scheme to prepare aniline terminated water-borne polyurethane dispersions.

USA)를 사용하였다.

2-3-4. 투과율

가시광선 영역에서의 ATWPUD/MWCNT 코팅 막의 투과율 변화를 측정하기 위해 제조된 코팅 용액들을 테프론 시트 위에서 상온 건조시켜 투명한 필름으로 제조한 뒤, UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 200부터 800 nm의 파장 범위에서 투과율을 측정하였다.

2-3-5. SEM

PC 기재 위에 코팅된 코팅 막 표면의 미세구조를 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM-6335F, JEOL)를 사용하여 가속전압 10 kV에서 3,000 배로 확대하여 관찰하였다.

2-3-6. 연필경도

연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH, Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1 kg)을 가하면서 이것을 밀어 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-3-7. 접착력

ASTM D 3359[12]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3M Tape)를 부착한

후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 갯수가 100 개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

2-3-8. 표면저항

PC 기재 위에 코팅된 ATWPUD/MWCNT 코팅 막의 표면저항을 항온, 항습이 유지된 조건에서 표면저항 측정기(SIMCO, ST-3, Japan)를 사용하여 측정하였다.

2-3-9. 내마모성

기재인 PC 시트 위에 코팅된 막의 내마모성을 측정하기 위하여 Taber abraser (QM600T, Qmesys, Korea)를 사용하여 500 g의 무게 하에서, 70 rpm의 속도로 100회 마모시킨 후 UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 600 nm의 파장에서 내마모성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 화학적 구조분석

Fig. 2는 Fig. 1의 절차에 의해 합성된 aniline terminated prepolymer의 화학적 구조분석 결과로 a), b), c) 모두 Table 1의 A1 시료에 대한 결과이다. Fig. 2(a)는 polyol, diisocyanate와 DMPA를 3 hr 동안 반응시켜 얻어진 폴리우레탄 prepolymer의 FT-IR spectra로 3,300 cm^{-1} 부근에서 -NH stretching peak, 1,700 cm^{-1} 근방에서 -C=O band, 2,900 cm^{-1} 영역에서 -CH₂ band, 1,100 cm^{-1} 부근에서 -C-O band, 또한 2,260 cm^{-1} 부근에서 -NCO peak가 확인됨으로서 폴리우레탄 prepolymer가 합성되었음을 알 수 있었다[5,7]. 또한 Fig. 2 b), c)는 폴리우레탄 prepolymer와 aniline을 각각 1 hr, 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 aniline terminated prepolymer의 FT-IR spectra이다. 이 그림으로부터 aniline 첨가 후에 반응시간이 길어짐에 따라 2,260 cm^{-1} 부근에서의 NCO stretching 피크의 강도가 약해지는 것으로부터 폴리우레탄 prepolymer 측쇄의 NCO 관능기가 aniline으로 capping되는 것을 확인할 수 있었다.

3-2. 입도분석

Table 1의 ATWPUD 코팅 용액 A0-A3의 평균입경을 dynamic light

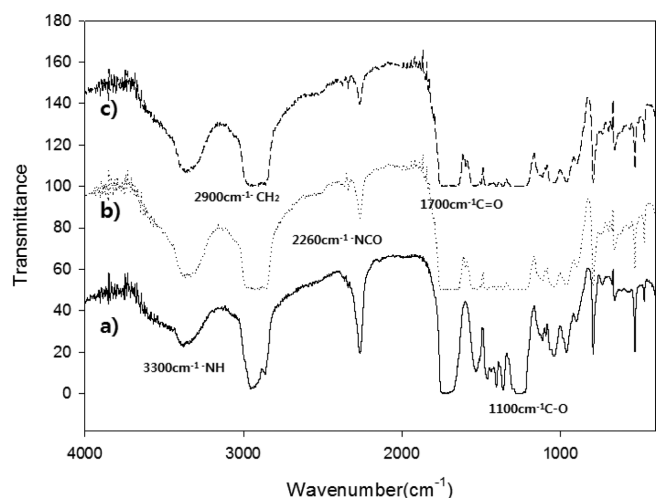


Fig. 2. FT-IR spectra of aniline terminated polyurethane prepolymers obtained after reacting with aniline during different reaction time. a) 0 hr, b) 1 hr and c) 2 hr.

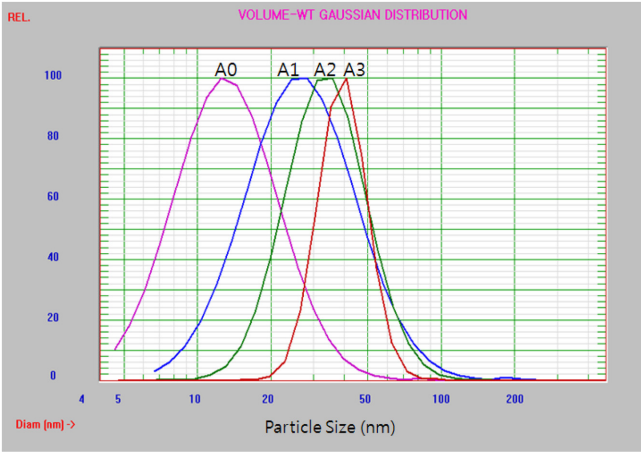


Fig. 3. Particle size distributions of aniline terminated waterborne polyurethane dispersions prepared with different amounts of aniline in Table 1.

scattering을 이용한 입도 분석기를 사용하여 조사하였다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 순수한 WPUD인 A0의 평균입경은 13 nm를 보였으나, aniline이 첨가된 A1, A2, A3 시료는 각각 25 nm, 33 nm, 40 nm의 평균입경을 보여 aniline의 첨가량이 증가할수록 평균입경이 증가하는 경향을 보였다. 이는 합성 중에 aniline이 많이 첨가될수록 폴리우레탄 주사슬에 aniline이 더 많이 capping되므로 형성된

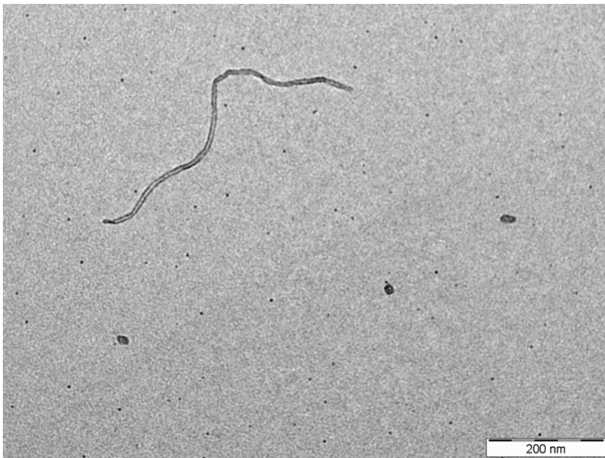


Fig. 4. Transmission electron microscope image of A3CNT in Table 2.

입자의 크기를 증가시켜 ATWPUD의 평균입도가 증가한다고 판단된다.

3-3. 미세구조 관찰

Fig. 4는 Table 2의 A3CNT 용액에 대한 TEM 측정 결과로서 500 nm 길이의 막대형 MWCNT와 10-20 nm 직경의 작은 구형의 ATWPUD가 공존하는 형상을 보였다. 이 그림을 통해 ATWPUD에 MWCNT가 혼합 되었을 경우에 ATWPUD와 MWCNT 입자들 사이에는 화학적 결합이 일어나지 않고, 물리적 혼합 상태로 존재함을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 제조된 코팅 도막 표면의 미세구조를 FE-SEM을 사용하여 3,000 배로 확대하여 측정한 결과로서 a), b)는 각각 Table 1의 시료 A0, A3 용액으로 제조된 코팅 도막의 표면 상태를 나타내며 또한 c)는 Table 2의 A3CNT 용액으로 제조된 코팅 도막의 표면 상태를 나타낸다. 이때 c)의 ATWPUD와 MWCNT가 혼합된 코팅 도막은 순수 WPUD로 제조된 시료인 a) 또는 ATWPUD로 제조된 시료인 b)에 비해 표면에 비교적 불균일한 입자들이 많이 존재해 깨끗치 못한 결과를 있었는데 이는 MWCNT 입자들 간의 응집현상으로 인한 결과라고 판단된다.

3-4. 코팅 도막의 내마모도

Fig. 6은 Table 2의 A0CNT-A3CNT 시료로부터 얻어진 코팅 도막의 내마모도를 측정한 결과로 70 rpm, 100회전의 조건에서 500 g 중량의 내마모휠로 코팅 도막을 마모시킨 후 마모정도를 UV-Vis spectrometer에서 600 nm 파장에서의 코팅 도막의 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 도막의 내마모도는 다음과 같이 투과도 손실 % (Transmittance Loss %)를 정의하여 결정하였으며, 투과도 손실 %가 클수록 시료의 내마모도가 좋지 못함을 의미한다[13].

$$\text{Transmittance Loss \%} = 100(B-A)/B$$

A=시료의 내마모도 측정 후의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

B=시료의 내마모도 측정 전의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

위의 그림에서 순수한 WPUD로 제조된 A0CNT 시료의 경우 코팅 도막을 마모시킨 후의 투과율 손실율이 60%로 나타났으나 aniline이 첨가된 시료인 ACNT1, ACNT2, ACNT3의 손실율은 각각 53%, 42%, 32%로 aniline의 첨가량이 증가할수록 코팅 도막의 내마모성이 좋은 결과를 보였는데, 이는 aromatic구조를 지닌 aniline의 첨가량이 증가할수록 폴리우레탄 구조내의 hard segment

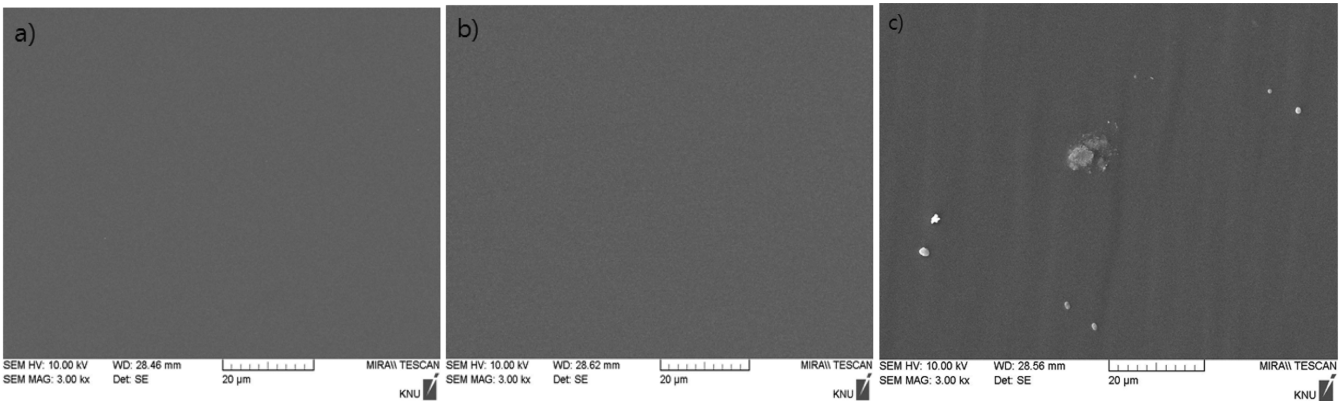


Fig. 5. FE-SEM images of surfaces of coating films from a) A0 in Table 1, b) A3 in Table 1 and c) A3CNT in Table 2.

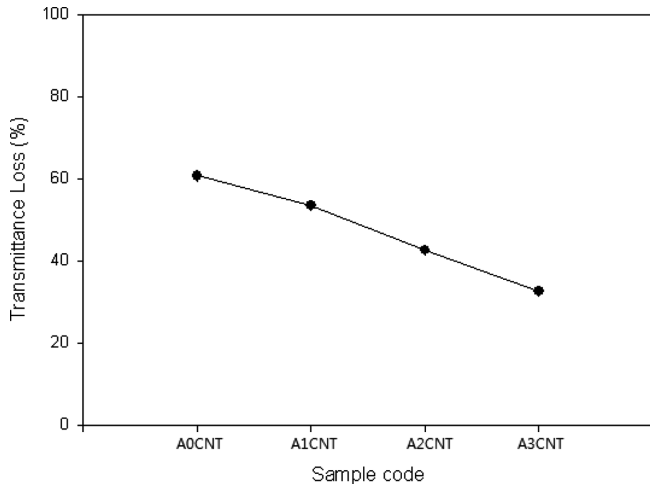


Fig. 6. Transmittance loss % of coating films of ATWPUD/MWCNT composites in Table 2 after Taber abrasion test with a load of 500 g.

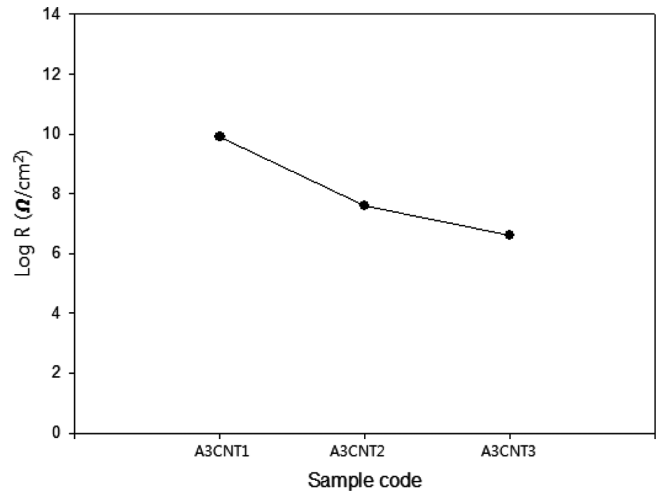


Fig. 8. Surface resistance of coating films from ATWPUD/MWCNT composites in Table 3.

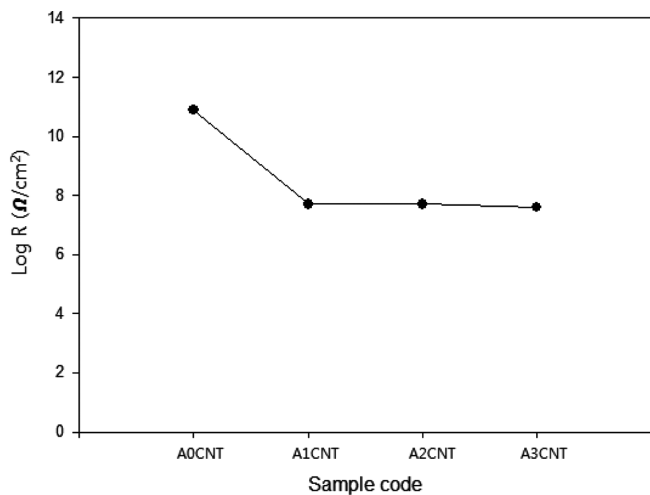


Fig. 7. Surface resistance of coating films from ATWPUD/MWCNT composites in Table 2.

의 비율 역시 증가되어 코팅 도막의 내마모성이 우수해지기 때문이라고 판단된다.

3-5. 코팅 도막의 표면저항

Fig. 7은 Table 2의 A0CNT-A3CNT 시료에 대한 표면저항 측정 결과이다. 제조 과정 중 aniline이 첨가되지 않은 A0CNT 시료는 표면저항 값이 $10^{10.9}\Omega/\text{cm}^2$ 을 보였으나, aniline이 첨가된 ACNT1, ACNT2, ACNT3 시료는 각각 $10^{7.7}$, $10^{7.7}$, $10^{7.6}\Omega/\text{cm}^2$ 의 표면저항 값을 보였다. 이것은 MWCNT가 순수한 WPUD 또는 aniline이 첨가된 ATWPUD와 혼합 되었을 경우, 폴리우레탄 측쇄에 capping되어 aniline의 aromatic ring으로 인해 ATWPUD는 순수한 WPUD 보다 우수한 전기전도도를 보이는 것을 의미한다. 그러나 aniline이 첨가된 시료인 A1CNT, A2CNT, A3CNT의 표면저항 수치는 비슷한 값을 보여 aniline 첨가량의 증가가 전기전도도에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 aniline 첨가량이 0.015 mol인 A3 시료 10 g에 MWCNT 첨가량을 각각 2, 4, 6 g으로 변화시켜 얻어진 A3CNT1, A3CNT2,

A3CNT3 시료의 표면저항 결과이다. 이 그림에서 MWCNT의 첨가량이 2, 4, 6 g으로 증가할수록 표면저항 값은 각각 $10^{9.0}$, $10^{7.6}$, $10^{6.7}\Omega/\text{cm}^2$ 로 낮아져 코팅 도막은 더욱 우수한 전기전도도를 보임을 알 수 있었다. 이때 MWCNT를 7 g 이상으로 과량 첨가 시에는 코팅 시 코팅이 잘 되지 않으며, 코팅 도막의 표면도 균일하지 못함을 알 수 있었다.

3-6. 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 투과율

Table 2는 aniline 첨가량을 각각 달리하여 제조된 A0, A1, A2, A3 시료 10 g 씩과 MWCNT 4 g을 각각 혼합하여 제조된 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 나타낸 표이다. 이 표에서 시료 중의 aniline 첨가량의 변화에도 불구하고 코팅 도막의 연필경도는 모두 2B를 보였으며 또한 코팅 도막의 부착력은 모두 5B로 우수한 결과를 보였다.

Table 3은 aniline 첨가량이 0.015 mol로 제조된 A3 시료 10 g에 MWCNT 2, 4, 6 g을 각각 혼합하여 제조된 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 나타낸 표이다. MWCNT의 첨가량이 가장 많았던 시료 A3CNT3의 경우 다른 시료에 비해 연필경도와 부착력이 각각 3B와 4B로 좋지 못한 결과를 나타냈는데, 이는 MWCNT의 첨가량이 증가할수록 코팅 용액 내의 물의 함유량도 증가하여 코팅 도막의 물성에 좋지 못한 영향을 미쳤다고 판단된다.

Fig. 9(a)는 Table 1의 aniline 첨가량을 달리하여 제조된 ATWPUD를 테프론 시트 위에서 상온 건조시켜 투명한 필름(두께 약 1 mm)을 제조한 뒤, UV-Visible spectrometer를 사용하여 200 부터 800 nm의 파장 범위에서 투과율을 측정된 결과이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 aniline 첨가량에 무관하게 필름은 가시광선 영역(400-800 nm)에서 전체적으로 90%의 높은 투과율을 보였다. 한편 Fig. 9(b)는 ATWPUD와 MWCNT의 혼합물을 상온 건조하여 얻어진 필름의 투과율을 측정된 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 가시광선 영역에서 필름들은 Fig. 9(a)의 ATWPUD 보다 낮은 투과율을 보였으며, MWCNT의 첨가량이 증가할수록 더 낮은 투과율을 보였다. 이는 MWCNT의 첨가량이 증가할수록 MWCNT 입자 사이의 응집현상이 심해져 투과율을 저하시키기 때문으로 사료된다.

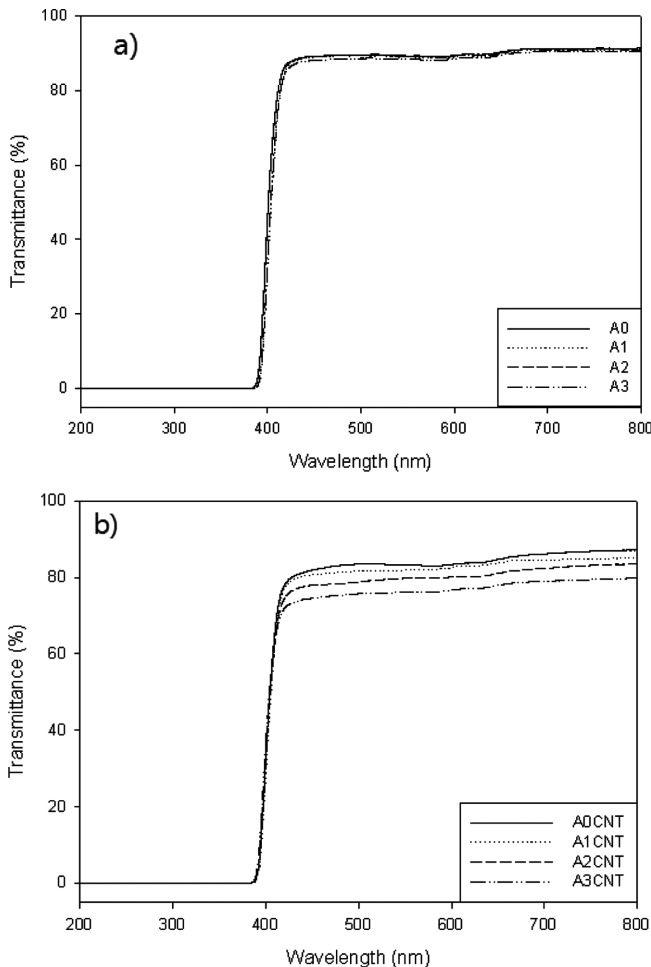


Fig. 9. UV-Visible transmission spectra of coating films of a) ATWPUD in Table 1 and b) ATWPUD/MWCNT composites in Table 2.

4. 결 론

IPDI와 PCD를 반응시켜 얻어진 부분 중합체에 음이온기인 DMPA를 첨가한 후 잔여 NCO 그룹을 aniline으로 capping시켜 aniline terminated prepolymer를 제조하였으며, 이때 첨가되는 aniline의 양을 0.0075 mol, 0.010 mol, 0.015 mol로 변화하였다. 그 후 이 용액을 수분산과 사슬연장 시켜 aniline terminated waterborne polyurethane dispersion (ATWPUD)을 제조하였다. 물에 분산된 MWCNT를 이 용액과 혼합시켜 최종적으로 ATWPUD/MWCNT 복합 코팅용액을 제조하였다. 이 때 코팅 용액의 입도와 코팅 도막의 표면저항, 연필경도, 부착력, 내마모도 등의 물성에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) FT-IR을 통한 aniline terminated prepolymer의 구조분석 결과 aniline 첨가 후에 반응시간이 길어짐에 따라 $2,260\text{ cm}^{-1}$ 부근에서의 NCO stretching 피크의 강도가 약해지는 것으로부터 폴리우레탄 prepolymer 측쇄의 NCO 관능기가 aniline으로 capping되는 것을 확인할 수 있었다.

(2) 순수한 WPUD인 A0 시료의 평균입경은 13 nm를 보였으며, aniline이 첨가된 A1, A2, A3 시료는 각각 25 nm, 33 nm, 40 nm의 평균입경을 보여 aniline의 첨가량이 증가할수록 평균입경이 증가하

는 경향을 보였다. 이는 첨가된 aniline이 폴리우레탄의 NCO 기에 capping됨에 의해 폴리우레탄 주사슬의 크기를 증가시키므로 ATWPUD의 평균입도가 증가된다고 사료된다.

(3) 순수한 WPUD로 제조된 A0CNT 시료의 경우 코팅 도막을 마모시킨 후의 투과율 손실율이 60%로 나타났으나 aniline이 첨가된 시료인 ACNT1, ACNT2, ACNT3의 손실율은 각각 53%, 42%, 32%로 aniline의 첨가량이 증가할수록 코팅 도막의 내마모성이 좋은 결과를 보였다. 이는 aromatic 구조를 지닌 aniline의 첨가량이 증가할수록 폴리우레탄 구조 내의 hard segment의 비율 역시 증가되어 코팅 도막의 내마모성이 우수해지기 때문이라고 판단된다.

(4) 제조 과정 중 aniline이 첨가되지 않은 WPUD/MWCNT 복합 시료는 표면저항 값이 $10^{10.9}\Omega/\text{cm}^2$ 를 보였으나, 제조과정 중 aniline이 첨가된 ATWPUD/MWCNT 복합 시료는 각각 $10^{7.7}$, $10^{7.7}$, $10^{7.6}\Omega/\text{cm}^2$ 의 표면저항 값을 보였다. 이는 MWCNT가 혼합되었을 경우, 폴리우레탄 측쇄에 capping 되어진 aniline의 aromatic ring으로 인해 ATWPUD는 순수한 WPUD 보다 우수한 전기전도도를 보이기 때문이라고 판단된다. 그러나 aniline이 첨가된 시료들의 표면저항 수치는 비슷한 수치를 보여 aniline 첨가량의 증가는 전기전도도에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 2011년도 중소기업청 산·학·연 공동기술개발 컨소시엄 사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yoo, J. S. and Chun, H. J., "Application of Polyurethane Adhesives," *Polym. Sci. Technol.*, **10**(5), 578-588(1999).
2. Dieterich, D., "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes; Synthesis and Properties. I," *Angew. Makromol. Chem.*, **98**, 281-340(1981).
3. Hepburn, C., "Polyurethane Elastomer," Elsevier, London, 1982.
4. Cooper, S. L. and Tobosky, A. V., "Properties of Linear Elastomer Polyurethane," *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837-1844(1966).
5. Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation and Properties of Aminosilane Terminated Waterborne Polyurethane," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(4), 434-439(2010).
6. Hong, M. G., Shin, Y. T., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation of Silylated Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Colloidal Silica," *ibid.*, **48**(5), 561-567(2010).
7. Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Addition of Pentaerythritol Triacrylate on the Properties of Waterborne Polyurethane," *ibid.*, **49**(4), 411-416(2011).
8. Yun, S., Im, H. and Kim, J., "Dispersity and Electro-conductivity of PU Grafted MWCNT/PU Composite via Simple Blending Method," *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 500-504(2010).
9. Lee, J., K., Choi, H., O., Kim, E., B., Kim, S., Y. and Ju, C., D., "Surface Resistance and Tensile Strength of Polyester Resin by Anti-static Agents," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(5) 638-642(2010).

10. Han, J. H., "Current Status on Synthesis of Carbon Nanotubes and Their Applications to Conducting Polymer," *Polym. Sci. Technol.*, **16**(2), 162-175(2005).
11. Lin, M. F., Tsen, W. C., Shu, Y. C. and Chuang, F. S., "Effect of Silicon and Phosphorus on the Degradation of Polyurethanes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**(5), 881-899(2001).
12. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
13. Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preperation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coatings Using Alumina Sols and Acrylate Monomers," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **49**(3), 277-284(2011).